

PCT

世界知的所有権機関
国際事務局

特許協力条約に基づいて公開された国際出願

<p>(51) 国際特許分類6 C01G 45/00</p>	<p>A1</p>	<p>(11) 国際公開番号 WO00/06496</p> <p>(43) 国際公開日 2000年2月10日(10.02.00)</p>
<p>(21) 国際出願番号 PCT/JP99/03062</p> <p>(22) 国際出願日 1999年6月8日(08.06.99)</p> <p>(30) 優先権データ 特願平10/217369 1998年7月31日(31.07.98) JP</p> <p>(71) 出願人 (米国を除くすべての指定国について) 三井金属鉱業株式会社 (MITSUI MINING & SMELTING COMPANY, LTD.)[JP/JP] 〒141-8584 東京都品川区大崎1丁目11番1号 Tokyo, (JP) 松下電器産業株式会社 (MATSUSITA ELECTRIC INDUSTRIAL CO., LTD.)[JP/JP] 〒571-8501 大阪府門真市大字門真1006番地 Osaka, (JP)</p> <p>(72) 発明者 ; および (75) 発明者 / 出願人 (米国についてのみ) 永山雅敏(NAGAYAMA, Masatoshi)[JP/JP] 有元真司(ARIMOTO, Shinji)[JP/JP] 〒571-8501 大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器産業株式会社内 Osaka, (JP) 沼田幸一(NUMATA, Koichi)[JP/JP] 〒725-0024 広島県竹原市港町一丁目8番11号 Hiroshima, (JP)</p>	<p>鎌田恒好(KAMADA, Tsuneyoshi)[JP/JP] 〒725-0022 広島県竹原市本町二丁目7番1号 Hiroshima, (JP)</p> <p>(74) 代理人 弁理士 羽鳥 修(HATORI, Osamu) 〒107-0052 東京都港区赤坂一丁目8番6号 赤坂HKNビル6階 Tokyo, (JP)</p> <p>(81) 指定国 AU, CA, CN, KR, US, 欧州特許 (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE)</p> <p>添付公開書類 国際調査報告書</p>	
<p>(54)Title: PROCESS FOR PRODUCING SPINEL TYPE LITHIUM MANGANATE</p> <p>(54)発明の名称 スピネル型マンガン酸リチウムの製造方法</p> <div data-bbox="272 1285 1367 1690"> </div> <p>(57) Abstract A process for producing spinel type lithium manganate, characterized by mixing a lithium material with electrolytic manganese dioxide obtained by pulverizing electrolytically precipitated manganese dioxide and neutralizing it with sodium hydroxide or sodium carbonate to a pH of 2 or higher and burning the mixture.</p>		

(57)要約

電解析出した二酸化マンガンを粉碎後、水酸化ナトリウム又は炭酸ナトリウムで中和し、pHを2以上とした電解二酸化マンガンをリチウム原料と混合、焼成することを特徴とするスピネル型マンガン酸リチウムの製造方法。

PCTに基づいて公開される国際出願のパンフレット第一頁に掲載されたPCT加盟国を同定するために使用されるコード(参考情報)

AE アラブ首長国連邦	DM ドミニカ	KZ カザフスタン	RU ロシア
AL アルバニア	EE エストニア	LC セントルシア	SD スーダン
AM アルメニア	ES スペイン	LI リヒテンシュタイン	SE スウェーデン
AT オーストリア	FI フィンランド	LK スリ・ランカ	SG シンガポール
AU オーストラリア	FR フランス	LR リベリア	SI スロヴェニア
AZ アゼルバイジャン	GA ガボン	LS レソト	SK スロヴァキア
BA ボスニア・ヘルツェゴビナ	GB 英国	LT リトアニア	SL シェラ・レオネ
BB バルバドス	GD グレナダ	LU ルクセンブルグ	SN セネガル
BF ベルギー	GE グルジア	LV ラトヴィア	SZ スワジランド
BG ブルガリア	GH ガーナ	MA モロッコ	TD チャード
BH バレー	GM ガンビア	MC モナコ	TG トーゴ
BJ ブルンジ	CN キニア	MD モルドヴァ	TJ タジキスタン
BR ブラジル	CW キニア・ビサオ	MC マダガスカル	TZ タンザニア
BY ベラルーシ	CR キリシャ	MG マダガスカル	TM トルクメニスタン
CA カナダ	HR クロアチア	MK マケドニア旧ユーゴスラヴィア	TR トルコ
CF 中央アフリカ	HU ハンガリー		TT トリニダード・トバゴ
CG コンゴ	ID インドネシア	ML マリ	UA ウクライナ
CH スイス	IE アイルランド	MN モンゴル	UG ウガンダ
CI コートジボアール	IL イスラエル	MR モーリタニア	US 米国
CM カメルーン	IN インド	MW マラウイ	UZ ウズベキスタン
CN 中国	IS アイスランド	MX メキシコ	VN ヴィエトナム
CR コスタ・リカ	IT イタリア	NE ニジェール	YU ユーゴスラビア
CU キューバ	JP 日本	NL オランダ	ZA 南アフリカ共和国
CY キプロス	KE ケニア	NO ノルウェー	ZW ジンバブエ
CZ チェッコ	KG キルギスタン	NZ ニュージーランド	
DE ドイツ	KP 北朝鮮	PL ポーランド	
DK デンマーク	KR 韓国	PT ポルトガル	
		RO ルーマニア	

明 細 書

スピネル型マンガン酸リチウムの製造方法

技術分野

本発明はスピネル型マンガン酸リチウムの製造方法に関し、詳しくは、非水電解液二次電池用正極材料とした時に、マンガンの溶出量を抑制し、高温保存性、高温サイクル特性等の電池の高温特性を向上させたスピネル型マンガン酸リチウムの製造方法に関する。

背景技術

近年のパソコンや電話等のポータブル化、コードレス化の急速な進歩によりそれらの駆動用電源としての二次電池の需要が高まっている。その中でも非水電解質二次電池は最も小型かつ高エネルギー密度を持つため特に期待されている。上記の要望を満たす非水電解質二次電池の正極材料としてはコバルト酸リチウム (LiCoO_2)、ニッケル酸リチウム (LiNiO_2)、マンガン酸リチウム (LiMn_2O_4) 等がある。これらの複合酸化物はリチウムに対し4 V以上の電位を有していることから、高エネルギー密度を有する電池となり得る。

上記の複合酸化物のうち LiCoO_2 、 LiNiO_2 は、理論容量が 280mAh/g 程度であるのに対し、 LiMn_2O_4 は 148mAh/g と小さいが、原料となるマンガン酸化物が豊富で安価であることや、 LiNiO_2 のような充電時の熱的不安定性が無いことから、EV用途等に適していると考えられている。

しかしながら、このマンガン酸リチウム (LiMn_2O_4) は、高温においてマンガンが溶出するため、高温保存性、高温サイクル特性等の

高温での電池特性に劣るという問題がある。

発明の開示

従って、本発明の目的は、非水電解質二次電池用正極材料とした時に、充電時のマンガン溶出量を抑制し、高温保存性、高温サイクル特性等の高温での電池特性を向上させたスピネル型マンガン酸リチウムの製造方法及び該マンガン酸リチウムからなる正極材料、並びに該正極材料を用いた非水電解質二次電池を提供することにある。

スピネル型マンガン酸リチウムに一定量のナトリウムを含有させることにより、常温でのサイクル寿命を向上させることが特開平 2 - 1 3 9 8 6 1 号公報に記載されている。同公報においては、マンガン原料とリチウム原料にナトリウム原料を添加、焼成する方法が記載されている。電解二酸化マンガンは安価、豊富であることから、スピネル型マンガン酸リチウムのマンガン原料として好適である。通常、電解二酸化マンガンは電解後に、マンガン乾電池用途にはアンモニア中和を、アルカリマンガン電池用途にはソーダ中和がそれぞれ施される。ソーダ中和された電解二酸化マンガン中には少量のナトリウムが残留することが知られており、このナトリウム量は中和条件に依存する。

本発明者らは、電解二酸化マンガンの中和条件に着目し、これを特定することにより、得られたスピネル型マンガン酸リチウムが上記目的を達成し得ることを知見した。

本発明は、上記知見に基づきなされたもので、電解析出した二酸化マンガン进行粉碎後、水酸化ナトリウム又は炭酸ナトリウムで中和し、pH を 2 以上とした電解二酸化マンガンをリチウム原料と混合、焼成することを特徴とするスピネル型マンガン酸リチウムの製造方法を提供するものである。

図面の簡単な説明

図1は、実施例及び比較例のコイン型非水電解質二次電池の縦断面図である。

発明を実施するための最良の形態

以下、本発明を詳細に説明する。

本発明において、スピネル型マンガン酸リチウムのマンガン原料として、電解二酸化マンガンを用いる。

本発明における電解二酸化マンガンは、次の方法によって得られる。例えば、電解液として所定濃度の硫酸マンガン溶液を用い、陰極にカーボン板、陽極板にチタン板を用い、加温しつつ、一定の電流密度で電解を行い、陽極に二酸化マンガンを選析させる。次に、電析した二酸化マンガンを陽極から剥離し、所定粒度、好ましくは平均粒径 $5 \sim 30 \mu\text{m}$ に粉砕する。

非水電解質二次電池では、正極材料が膜厚 $100 \mu\text{m}$ 程度の厚膜に加工されるため、粒度が大きすぎるとひび割れ等が発生し、均一な厚膜が形成しにくい。そこで、平均粒径として $5 \sim 30 \mu\text{m}$ の電解二酸化マンガンを原料としてスピネル型マンガン酸リチウムを合成すると、追加の粉砕無しに、製膜に適した正極材料となり得る。こうして微粒の電解二酸化マンガンをナトリウム中和すると、ナトリウムがより均一に分布しやすくなることも推定される。

この所定粒度に粉砕された電解二酸化マンガンは、ソーダ中和した後、水洗、乾燥する。ソーダ中和としては、具体的には水酸化ナトリウム又は炭酸ナトリウムで中和される。なお、粉砕、中和の順序は特に限定されず、中和後、粉砕してもよい。

中和された電解二酸化マンガンのpHは2以上、好ましくは $2 \sim 5$ 。

5、さらに好ましくは2～4である。pHが高い程、高温でのマンガン溶出量は低減されるが、初期放電容量が減少する。pHが2未満ではその効果は不十分である。

本発明では、この電解二酸化マンガンをリチウム原料と混合し、焼成してスピネル型マンガン酸リチウムを得る。リチウム塩としては、炭酸リチウム (Li_2SO_3)、硝酸リチウム (LiNO_3)、水酸化リチウム (LiOH) 等が挙げられる。電解二酸化マンガンとリチウム原料の Li/Mn モル比は0.50～0.60が好ましい。

これら電解二酸化マンガン及びリチウム原料は、より大きな反応断面積を得るために、原料混合前あるいは後に粉碎することも好ましい。秤量、混合された原料はそのままでもあるいは造粒して使用してもよい。造粒方法は、湿式でも乾式でも良く、押し出し造粒、転動造粒、流動造粒、混合造粒、噴霧乾燥造粒、加圧成形造粒あるいはロール等を用いたフレーク造粒でも良い。

このようにして得られた原料は、焼成炉内に投入され、600～1000℃で焼成することによって、スピネル型マンガン酸リチウムが得られる。単一相のスピネル型マンガン酸リチウムを得るには600℃程度の焼成温度でも十分であるが、焼成温度が低いと粒成長が進まないのので750℃以上の焼成温度、好ましくは850℃以上の焼成温度が必要となる。ここで用いられる焼成炉としては、ロータリーキルンあるいは静置炉等が例示される。焼成時間は1時間以上、好ましくは5～20時間である。

このようにして、ナトリウムを一定量含有するスピネル型マンガン酸リチウムが得られる。ナトリウムの含有量は0.05～1.0重量%が好ましい。このナトリウムを含有するスピネル型マンガン酸リチウムは、非水電解質二次電池の正極材料として用いられる。

本発明の非水電解質二次電池では、上記正極材料とカーボンブラック等の導電材とテフロンバインダー等の結着剤とを混合して正極合剤とし、また、負極にはリチウム又はカーボン等のリチウムを吸蔵、脱蔵できる材料が用いられ、非水系電解質としては、六フッ化リンリチウム (LiPF_6) 等のリチウム塩をエチレンカーボネートジメチルカーボネート等の混合溶媒に溶解したものが用いられるが、特に限定されるものではない。

本発明の非水電解質二次電池は、充電状態でのマンガンの溶出を抑制することができるので、高温保存性、高温サイクル特性等の高温での電池特性を向上させることができる。

以下、実施例等に基づき本発明を具体的に説明するが、本発明は特にこれに限定されるものではない。

〔実施例 1〕

マンガンの電解液として、硫酸濃度 50 g/l 、マンガン濃度 40 g/l の硫酸マンガン水溶液を調製した。この電解液の温度を 95°C となるように加温して、陰極にカーボン板、陽極にチタン板を用いて、 60 A/m^2 の電流密度で電解を行った。次いで、陽極に電析した二酸化マンガンを剥離し、 7 mm アンダーのチップに粉碎し、さらにこのチップを平均粒径約 $20 \mu\text{m}$ に粉碎した。

この二酸化マンガン 10 kg を 20 リットルの水で洗浄して、洗浄水を排出後、再度 20 リットルの水を加えた。ここに水酸化ナトリウム 35 g を溶解し、攪拌しながら 24 時間中和処理し、水洗、濾過後、乾燥 (50°C 、 30 分) した。得られた粉末について、JIS K1467-1984 に従って測定した pH 及びナトリウム含有量を表 1 に示す。

この平均粒径約 $20 \mu\text{m}$ の二酸化マンガン 1 kg に Li/Mn モル比が 0.54 となるように炭酸リチウムを加えて混合し、箱型炉中、 80

0℃で20時間焼成してスピネル型マンガン酸リチウムを得た。

このようにして得られたスピネル型マンガン酸リチウムを80重量部、導電剤としてカーボンブラック15重量部及び結着剤としてポリ4フッ化エチレン5重量部を混合して正極合剤を作製した。

この正極合剤を用いて図1に示すコイン型非水電解質二次電池を作製した。すなわち、耐有機電解液性のステンレス鋼製の正極ケース1の内側には同じくステンレス鋼製の集電体3がスポット熔接されている。集電体3の上面には上記正極合剤からなる正極5が圧着されている。正極5の上面には、電解液を含浸した微孔性のポリプロピレン樹脂製のセパレータ6が配置されている。正極ケース1の開口部には、下方に金属リチウムからなる負極4を接合した封口板2が、ポリプロピレン製のガスケット7を挟んで配置されており、これにより電池は密封されている。封口板2は、負極端子を兼ね、正極ケース1と同様のステンレス鋼製である。電池の直径は20mm、電池総高は1.6mmである。電解液には、炭酸エチレンと1,3-ジメトキシエタンを等体積混合したものを溶媒とし、これに溶質として6フッ化リン酸リチウムを1mol/リットル溶解させたものを用いた。

このようにして得られた電池について充放電試験を行った。充放電試験は20℃において行われ、電流密度を0.5mA/cm²とし、電圧4.3Vから3.0Vの範囲で行った。また、この電池を4.3Vで充電し、80℃の環境下で3日間保存した後、これらの電池の放電容量を確認した。またこの時、保存前の放電容量を100とした時の、保存後の放電容量を容量維持率として電池の保存特性を確認した。初期放電容量及び高温保存容量維持率の測定結果を表1に示す。

〔実施例2〕

電解二酸化マンガンの中和の際の水酸化ナトリウム添加量を53gと

した以外は、実施例 1 と同様にスピネル型マンガン酸リチウムの合成を行った。中和後の pH、Na 含有量を表 1 に示す。また、このスピネル型マンガン酸リチウムを正極材料として実施例 1 と同様にしてコイン型非水電解質二次電池を作製し、初期放電容量及び高温保存容量維持率を測定し、その結果を表 1 に示す。

〔実施例 3〕

電解二酸化マンガンの中和の際の水酸化ナトリウム添加量を 80 g とした以外は、実施例 1 と同様にスピネル型マンガン酸リチウムの合成を行った。中和後の pH、Na 含有量を表 1 に示す。また、このスピネル型マンガン酸リチウムを正極材料として実施例 1 と同様にしてコイン型非水電解質二次電池を作製し、初期放電容量及び高温保存容量維持率を測定し、その結果を表 1 に示す。

〔実施例 4〕

電解二酸化マンガンの中和の際の水酸化ナトリウム添加量を 120 g とした以外は、実施例 1 と同様にスピネル型マンガン酸リチウムの合成を行った。中和後の pH、Na 含有量を表 1 に示す。また、このスピネル型マンガン酸リチウムを正極材料として実施例 1 と同様にしてコイン型非水電解質二次電池を作製し、初期放電容量及び高温保存容量維持率を測定し、その結果を表 1 に示す。

〔実施例 5〕

電解二酸化マンガンの中和の際の水酸化ナトリウム添加量を 160 g とした以外は、実施例 1 と同様にスピネル型マンガン酸リチウムの合成を行った。中和後の pH、Na 含有量を表 1 に示す。また、このスピネル型マンガン酸リチウムを正極材料として実施例 1 と同様にしてコイン型非水電解質二次電池を作製し、初期放電容量及び高温保存容量維持率を測定し、その結果を表 1 に示す。

〔実施例 6〕

焼成温度を 900℃とした以外は、実施例 1 と同様にスピネル型マンガン酸リチウムの合成を行った。中和後の pH、Na 含有量を表 1 に示す。また、このスピネル型マンガン酸リチウムを正極材料として実施例 1 と同様にしてコイン型非水電解質二次電池を作製し、初期放電容量及び高温保存容量維持率を測定し、その結果を表 1 に示す。

〔実施例 7〕

焼成温度を 700℃とした以外は、実施例 1 と同様にスピネル型マンガン酸リチウムの合成を行った。中和後の pH、Na 含有量を表 1 に示す。また、このスピネル型マンガン酸リチウムを正極材料として実施例 1 と同様にしてコイン型非水電解質二次電池を作製し、初期放電容量及び高温保存容量維持率を測定し、その結果を表 1 に示す。

〔比較例 1〕

電解二酸化マンガンの中和を行わなかった（水酸化ナトリウム添加量 0 g）とした以外は、実施例 1 と同様にスピネル型マンガン酸リチウムの合成を行った。中和後の pH、Na 含有量を表 1 に示す。また、このスピネル型マンガン酸リチウムを正極材料として実施例 1 と同様にしてコイン型非水電解質二次電池を作製し、初期放電容量及び高温保存容量維持率を測定し、その結果を表 1 に示す。

〔表 1〕

		J I S p H	N a (重量%)	初期放電容量 (m A h / g)	高温保存後容量維持率 (%)
実 施 例	1	2.5	0.13	122	75
	2	3.5	0.20	118	79
	3	4.5	0.45	114	82
	4	5.0	0.54	113	85
	5	6.0	0.65	107	86
	6	3.5	0.20	116	88
	7	3.5	0.20	119	70
比較例 1		1.6	0.04	123	64

〔実施例 8〕

電解二酸化マンガンの粉砕時の平均粒径を $5\ \mu\text{m}$ とした以外は、実施例 1 と同様にスピネル型マンガン酸リチウムの合成を行った。このスピネル型マンガン酸リチウムを正極材料として実施例 1 と同様にしてコイン型非水電解質二次電池を作製し、2 種の電流密度、 $0.5\ \text{mA}/\text{cm}^2$ と $1.0\ \text{mA}/\text{cm}^2$ で評価し、 $0.5\ \text{mA}/\text{cm}^2$ の電流密度の放電容量を 100 とし、 $1.0\ \text{mA}/\text{cm}^2$ での電流密度での放電容量比率を電流負荷比率として表した。表 2 に電流負荷比率を示す。

〔実施例 9〕

実施例 1 で作製したコイン型非水電解質二次電池について実施例 8 と同様の評価を行った。表 2 に電流負荷比率を示す。

〔実施例 10〕

電解二酸化マンガンの粉砕時の平均粒径を $30\ \mu\text{m}$ とした以外は、実施例 1 と同様にスピネル型マンガン酸リチウムの合成を行った。このス

スピネル型マンガン酸リチウムを正極材料として実施例 1 と同様にしてコイン型非水電解質二次電池を作製し、実施例 8 と同様の評価を行った。

表 2 に電流負荷比率を示す。

〔実施例 11〕

電解二酸化マンガンの粉碎時の平均粒径を $35\ \mu\text{m}$ とした以外は、実施例 1 と同様にスピネル型マンガン酸リチウムの合成を行った。このスピネル型マンガン酸リチウムを正極材料として実施例 1 と同様にしてコイン型非水電解質二次電池を作製し、実施例 8 と同様の評価を行った。

表 2 に電流負荷比率を示す。

〔表 2〕

		平均粒径 (μm)	電流負荷比率 (%)
実 施 例	8	5	9.2
	9	2.0	8.9
	10	3.0	8.4
	11	3.5	7.1

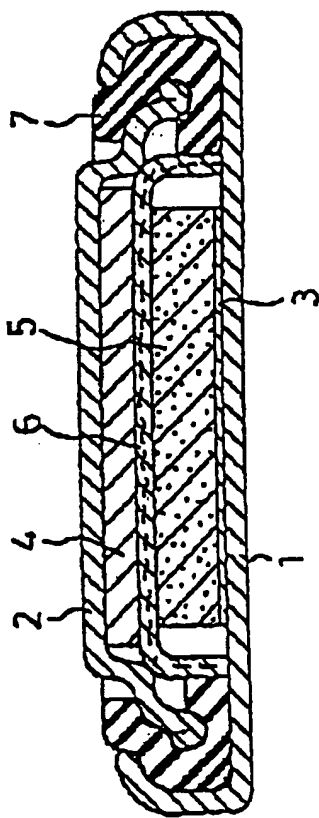
産業上の利用可能性

以上説明したように、本発明の製造方法で得られたスピネル型マンガン酸リチウムを非水電解質二次電池用正極材料として用いることによって、充電時のマンガン溶出量を抑制し、高温保存性、高温サイクル特性等の高温での電池特性を向上させ、また電流負荷率を改善することができる。

請求の範囲

1. 電解析出した二酸化マンガンを粉碎後、水酸化ナトリウム又は炭酸ナトリウムで中和し、pHを2以上とした電解二酸化マンガンのリチウム原料と混合、焼成することを特徴とするスピネル型マンガン酸リチウムの製造方法。
2. 上記粉碎後の二酸化マンガンの平均粒径が $5 \sim 30 \mu\text{m}$ である請求項1記載のスピネル型マンガン酸リチウムの製造方法。
3. 上記焼成が 750°C 以上で行われる請求項1又は2記載のスピネル型マンガン酸リチウムの製造方法。
4. 上記請求項1、2又は3に記載の製造方法によって得られたスピネル型マンガン酸リチウムからなる非水電解質二次電池用正極材料。
5. 上記請求項4に記載の正極材料を用いた正極とリチウムを吸蔵、脱蔵できる負極と非水電解液とから構成される非水電解質二次電池。

Fig. 1



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP99/03062

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
Int.Cl⁶ C01G45/00

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
Int.Cl⁶ C01G45/00, H01M4/58, H01M4/02Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched
Jitsuyo Shinan Koho 1926-1996 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-1999
Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-1999 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-1999

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP, 09-073902, A (Toshiba Battery Co., Ltd.), 18 March, 1997 (18. 03. 97), Claims ; Par. Nos. [0008], [0009] ; Examples (Family: none)	4, 5
A	JP, 05-021062, A (Mitsui Mining & Smelting Co., Ltd.), 29 January, 1993 (29. 01. 93), Claims ; Par. Nos. [0011], [0012], [0016] ; Examples (Family: none)	1-5
EA	JP, 10-294099, A (Sony Corp.), 4 November, 1998 (04. 11. 98), Claims ; Par. Nos. [0011], [0012] ; Examples (Family: none)	1-5
A	JP, 05-174823, A (Hitachi Maxell, Ltd.), 13 July, 1993 (13. 07. 93), Claims ; Examples (Family: none)	1-5

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"E" earlier document but published on or after the international filing date	"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)	"&" document member of the same patent family
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means	
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	

Date of the actual completion of the international search
12 September, 1999 (12. 09. 99)Date of mailing of the international search report
21 September, 1999 (21. 09. 99)Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP99/03062

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP, 09-063583, A (Toshiba Battery Co., Ltd.), 7 March, 1997 (07. 03. 97), Claims ; Par. Nos. [0010], [0011] ; Examples (Family: none)	1-5
A	JP, 09-188519, A (Mitsui Mining & Smelting Co., Ltd.), 22 July, 1997 (22. 07. 97), Claims ; Examples & EP, 782972, A & CA, 2191286, A & KR, 97060559, A & BR, 9700016, A & US, 5866278, A	1-5

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁸ C01G45/00

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁸ C01G45/00, H01M4/58, H01M4/02

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1926-1996年
 日本国公開実用新案公報 1971-1999年
 日本国登録実用新案公報 1994-1999年
 日本国実用新案登録公報 1996-1999年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X	JP, 09-073902, A(東芝電池株式会社) 18. 3月. 1997(18. 03. 97) 特許請求の範囲, 【0008】 - 【0009】, 実施例(ファミリーなし)	4, 5
A	JP, 05-021062, A(三井金属鉱業株式会社) 29. 1月. 1993(29. 01. 93) 特許請求の範囲, 【0011】 - 【0012】, 【0016】, 実施例(ファミリーなし)	1-5
E A	JP, 10-294099, A(ソニー株式会社) 04. 11月. 1998(04. 11. 98) 特許請求の範囲, 【0011】 - 【0012】, 実施例(ファミリーなし)	1-5
A	JP, 05-174823, A(日立マクセル株式会社) 13. 7月. 1993(13. 07. 93) 特許請求の範囲, 実施例(ファミリーなし)	1-5

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
 「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
 「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)
 「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
 「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
 「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
 「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
 「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

12. 09. 99

国際調査報告の発送日

21.09.99

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/J P)

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

大工原 大二



4 G

9343

電話番号 03-3581-1101 内線 3416

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	JP, 09-063583, A(東芝電池株式会社) 07. 3月. 1997(07. 03. 97) 特許請求の範囲, 【0010】 - 【0011】, 実施例(ファミリーなし)	1-5
A	JP, 09-188519, A(三井金属鉱業株式会社) 22. 7月. 1997(22. 07. 97) 特許請求の範囲, 実施例&EP, 782972, A&CA, 2191286, A&KR, 97060559, A&BR, 9700016, A&US, 5866278, A	1-5